

УДК 541.183. 628.33

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ И СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОРАСШИРЕННЫХ ГРАФИТОВ И АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Е.В. Власенко, И.А. Годунов, С.Н. Ланин, Ю.С. Никитин, Т.Д. Хохлова, Н.К. Шония

(кафедра физической химии; e-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru)

Показано, что терморасширенные графиты (ТРГ) весьма эффективны в очистке воды от растворимых и нерастворимых органических загрязнителей. Их маслопоглощение достигает $60 \text{ см}^3/\text{г}$. Измерены изотермы и кинетические зависимости адсорбции растворенных в воде нефтепродуктов и красителя (родамина С). В очистке воды от красителя в проточном режиме ТРГ существенно эффективнее, чем гранулированный активный уголь (АУ) АГ-8. Сравнительный анализ поглощения нефтепродуктов из сточных вод при барботировании систем с ТРГ и с порошковым АУ марки ОУА, широко применяющимся в очистке сточных вод, показал, что поглощающая способность исследованных сорбентов практически одинакова, а скорость поглощения в случае ТРГ заметно выше.

В сорбционной очистке воды от органических загрязнителей используют главным образом активные угли [1, 2] из-за их высокоразвитой поверхности, имеющей большое сродство к органическим веществам.

Терморасширенный графит (ТРГ) получают термической обработкой графита, содержащего внедренные в его структуру вещества [3]. В результате такой обработки образуется высокодисперсный углеродный материал с неполярной поверхностью, обладающий чрезвычайно малой кажущейся плотностью.

В данной работе проведены сравнение сорбционных свойств ТРГ, фольги, полученной на их основе, и активных углей, применяющихся при очистке воды от растворимых и нерастворимых органических за-

грязнителей, а также сопоставление этих свойств со структурными характеристиками сорбентов.

Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны четыре образца терморасширенного графита (ТРГ1–ТРГ4) и полученная на их основе фольга (гранулированная) ТРФ [3], (“Унихимтек”); отечественные активные угли: гранулированные (АГ-8) и порошковый (осветляющий) (ОУА); графитированная термическая сажа *Sterling MT* (ГТС) (табл. 1). Эффективную удельную поверхность сорбентов определяли методом тепловой десорбции азота [5], удельный суммарный объем микро- и мезопор – методом конденсации паров бензола. Для определения маслопоглощения [6] навеску сор-

Таблица 1

Характеристика сорбентов: удельная поверхность (S , $\text{м}^2/\text{г}$), удельный объем пор (V , $\text{см}^3/\text{г}$), насыпная масса (m $\text{г}/\text{дм}^3$), маслопоглощение (M , $\text{см}^3/\text{г}$)

Образцы	S , $\text{м}^2/\text{г}$ N_2	V , $\text{см}^3/\text{г}$	m , $\text{г}/\text{дм}^3$	M , $\text{см}^3/\text{г}$
ТРГ1	100	0,14	7,0	60
ТРГ2	61	0,17	7,5	56
ТРГ3	34	–	7,9	51
ТРГ4	20	–	7,8	52
ТРФ	30	–	–	–
ГТС	8	0	–	–
АГ-8	820	0,45	470	1,4
ОУА	1500	0,52	590	2,6

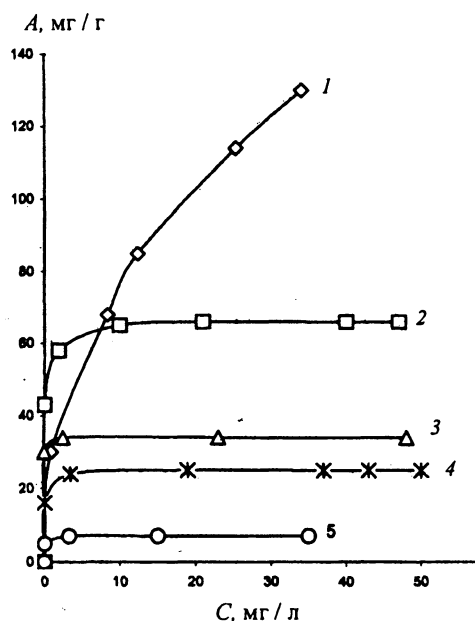


Рис. 1. Изотермы адсорбции родамина С из воды:
1 – АГ-8, 2 – ТРГ-1, 3 – ТРГ-2, 4 – ТРГ-3, 5 – ГТС.
Время адсорбции 14 дней

бента в бюксе заполняли до появления избытка растворителя, который затем удаляли. Изотермы адсорбции родамина С измеряли в статических условиях. Для этого навески сорбентов выдерживали в растворах красителя в воде в течение 14 дней при периодическом перемешивании до установления равновесия. Концентрацию красителя измеряли по оптической плотности растворов при длине волны 550 нм. Очистку воды от родамина С в динамических условиях проводили, пропуская раствор красителя через патрон с сорбентом снизу вверх (однократно или многократно). При этом патрон, заполненный ТРГ, имел такое же малое сопротивление потоку, как и заполненный гранулированным углем АГ-8. Пробы воды, загрязненной нефтепродуктами перемешивали

с навесками сорбентов посредством барботирования воздухом. При этом для определения концентрации нефтепродуктов в воде измеряли показатель общего содержания в воде восстановителей – химическое потребление кислорода (ХПК) в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление веществ, содержащихся в 1 дм³ воды (мг О₂/л) по методике [7].

Результаты и обсуждение

Из характеристик сорбентов, приведенных в табл. 1, видно, что насыпная масса ТРГ очень мала (~11–12 г/дм³), что в несколько десятков раз меньше насыпной массы активных углей и фольги. При этом маслопоглощение ТРГ-1 (60 см³/г) в 25–40 раз выше, чем у активных углей. Из этих данных следует, что использование ТРГ чрезвычайно эффективно при очистке воды от нерастворимых жидких нефтепродуктов.

Анализ изотерм адсорбции родамина С, представленных на рис. 1, показывает, что поверхность трех образцов ТРГ и ГТС (кривые 2–4, 5 соответственно) насыщается молекулами красителя уже при очень малых равновесных концентрациях красителя (<3–10 мг/л). Изотерма адсорбции родамина С на активном угле АГ-8 (кривая 1) имеет менее резкий подъем по сравнению с остальными образцами, но поднимается во всем интервале измеренных концентраций. Рассчитанные по этим изотермам величины емкости монослоя (A_m и a_m , отнесенные к единицам веса и поверхности соответственно), а также эффективные константы распределения K приведены в табл. 2. Из этих данных видно, что величины предельной адсорбции A_m для трех образцов ТРГ и ГТС увеличиваются (от 24 до 66 мг/г) с ростом их удельной поверхности S (от 34 до 100 м²/г), но они существенно меньше, чем те же показатели для активного угля ($A_m = 200$ мг/г, $S = 820$ м²/г). Однако величины a_m (отнесенные к единице поверхности, измеренной по

Таблица 2

Характеристика адсорбции родамина С в статических условиях: предельная адсорбция (A_m , мг/г; a_m , мг/м²), константа распределения (K л/г); удельная поверхность сорбентов (S м²/г); время адсорбции 14 сут

Образцы	S , м ² /г N ₂	A_m , мг/г	a_m , мг/м ²	K , л/г
ТРГ1	100	66	0,66	230
ТРГ2	61	39	0,63	–
ТРГ3	34	24	0,71	–
ГТС	8	7	0,88	–
АГ-8	820	200	0,24	58

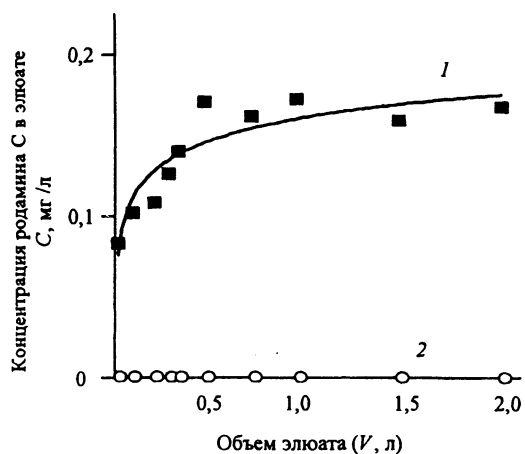


Рис. 2. Очистка водного раствора роданина С в динамическом режиме на: 1– АГ-8; 2– ТРГ-2 (навески сорбентов 200 мг, исходная концентрация красителя 0,35 мг/л, скорость потока 2 мл/мин, время опыта 17 ч)

азоту) на образцах ТРГ значительно больше, чем на угле и лишь немного меньше, чем на непористой ГТС. Это свидетельствует о том, что в угле более 70% эффективной поверхности составляют микропоры, недоступные для диффузии красителя (с молекулярной массой равной 479). В ТРГ доля таких микропор мала (<20%). Форма изотерм адсорбции указывает на большее сродство красителя к поверхности ТРГ и ГТС, чем к поверхности АГ-8. При этом константа распределения K роданина С на ТРГ-1 почти в 4 раза больше, чем на активном угле. Причиной большего сродства красителя к ТРГ и ГТС в адсорбции из водного раствора может быть неполярность их поверхности. Большой вклад в адсорбцию при этом, вероятно, вносят гидрофобные взаимодействия [8].

Результат очистки воды от роданина С в динамических условиях представлен на рис. 2. В то время как на ТРГ-3 водный раствор роданина С (исходная

концентрация $C_0 = 0,35$ мг/л) объемом >2 л полностью очищается от красителя, на активном угле АГ-8 уже после очистки первых 50 мл проб наблюдается проскок красителя. Сопоставление параметров очистки воды от красителя на пяти сорбентах в динамическом режиме при 10-кратном пропускании раствора через сорбенты приведено в табл. 3, где показано, что на трех образцах ТРГ с ростом их удельной поверхности (от 34 до 100 м²/г) степень очистки раствора (отношение конечной концентрации красителя к исходной) растет от 92 до 99%. Коэффициенты распределения $\kappa = A/C$ (отношение адсорбции A мг/г к конечной концентрации C мг/л) увеличиваются почти на порядок (от 5,8 до 53 л/г), а конечная концентрация раствора становится соответственно на один и два порядка меньше, чем исходная. На фольге степень очистки (64%) примерно в 1,5 раза меньше, чем на образцах ТРГ, а конечная концентрация раствора уменьшается почти в 3 раза в сравнении с исходной. Наименьшая степень очистки (19%) наблюдается в случае использования АУ. При этом коэффициент распределения ($\kappa = 0,11$ л/г) в 500 раз меньше, чем на ТРГ-1 и почти на порядок меньше, чем на фольге.

Для лучшего понимания процесса адсорбции красителя интересно сопоставить данные, полученные в статических равновесных условиях (рис. 1, табл. 2) и в динамическом режиме (рис. 2, табл. 3). Если в статических условиях адсорбция A_m на образцах ТРГ в 3–10 раз меньше, чем на АГ-8, то в динамических условиях, наоборот, адсорбция на ТРГ уже в 5 раз больше, чем на АУ. При этом, если константа распределения K на ТРГ-1 (полученная в статических условиях) в 4 раза больше, чем на АГ-8, то коэффициент распределения κ на ТРГ-1 (измеренный в динамическом режиме) уже в 500 раз больше, чем на АУ.

Таким образом, в динамических условиях наблюдается значительное увеличение адсорбционной ак-

Таблица 3

Параметры адсорбции роданина С в проточном режиме после 10 циклов (навеска 40 мг, объем раствора 20 мл, начальная концентрация 3,2 мг/л, скорость потока 20 мл/мин, время адсорбции 10 мин)

Параметр	ТРГ-1	ТРГ-2	ТРГ-3	ТРФ	АГ-8
Степень очистки, %	99	98	92	64	19
Концентрация, C мг/л	0,03	0,06	0,26	1,1	2,6
Адсорбция, A мг/г	1,6	1,6	1,5	1,0	0,3
$K = A/C$, л/г	53	27	5,8	0,9	0,1

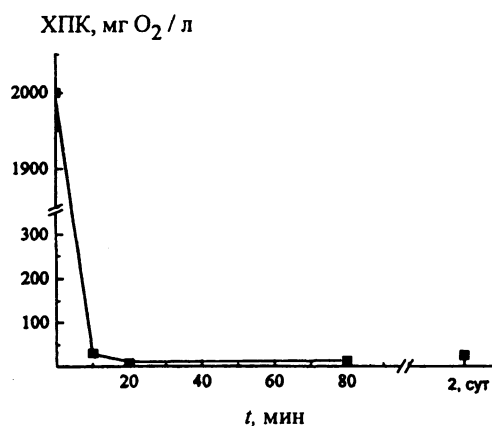


Рис. 3. Кинетика первичной очистки загрязненных нефтепродуктами вод на ТРГ-4 (2 г ТРГ на 500 мл воды)

тивности ТРГ в сравнении с гранулированным АУ. Наблюдаемые при этом лучшие кинетические характеристики образцов ТРГ связаны с тем, что ТРГ имеет структуру, открытую для диффузии растворенных молекул. Большая доля поверхности ТРГ состоит из внешней поверхности частиц очень малых размеров менее или порядка сотен нанометров. Поверхность АУ практически вся заключена в порах относительно крупных частиц размером в несколько миллиметров. Следовательно, малый размер частиц ТРГ (примерно на 4 порядка, меньший, чем АУ) обусловил их высокую адсорбционную активность в динамических условиях. Описанные выше уникальные свойства ТРГ были использованы для сорбционной очистки воды, загрязненной нефтепродуктами, как на стадии первичной очистки, так и после предварительной очистки воды фильтрованием через песок.

С целью исследования возможности использования ТРГ на первичной стадии очистки сточных вод, сильно загрязненных нефтепродуктами, использовали воду, содержащую два вида загрязнений в виде органических веществ (нерастворимых, плавающих в виде капель на поверхности и растворенных в воде). Общая концентрация органических веществ по ХПК составляла 2000 мг O_2 /л, концентрация растворенных — 400 мг O_2 /л (значения ХПК для питьевой воды не должны превышать 5 мг O_2 /л [9]). Для первичной стадии очистки исходной сточной воды проводили барботирование 0,4; 1 и 2 г ТРГ с 500 мл воды в течение 80 мин и далее выдерживали в течение двух суток. Лучшей оказалась система, содержащая 2 г ТРГ в 500 мл исходной сточной воды (рис. 3), для которой 20-минутное барботирование приво-

дит к падению концентрации нефтепродуктов в 250 раз (от 2000 до 8–10 мг O_2 /л), что свидетельствует о высокой эффективности ТРГ на первой стадии очистки сильно загрязненной воды. Некоторое увеличение значений ХПК (до 12–15 мг O_2 /л) через двое суток можно объяснить небольшой десорбцией части углеводов в раствор.

ТРГ использовался также и для доочистки воды от растворимой фракции нефтепродуктов. Для этого в 500 мл загрязненной воды, прошедшей стадию фильтрования через песок и имеющей ХПК ~120 мг O_2 /л, вносили также различное количество ТРГ (0,4; 1,0 и 2,0 г) и в течение часа проводили барботирование. На рис. 4 представлены зависимости концентраций (выраженных в ед. ХПК) от времени очистки для указанных выше систем. Увеличение количества ТРГ улучшает кинетику поглощения загрязнений и степень очистки воды. Если с 0,4 г ТРГ при барботировании воды в течение 45 мин еще около 10% загрязнений остается в растворе, то с 2,0 г ТРГ для практически полного извлечения загрязнений достаточно 5 мин барботирования.

На примере очистки сточных вод от растворимых фракций нефтепродуктов проведено сравнение поглощательной способности двух типов сорбентов — ТРГ и порошкообразного активированного угля марки ОУА. Последний широко применяется в очистке сточных вод, поскольку, как показано в табл. 1, обладает высокой удельной поверхностью ($S = 1500 \text{ м}^2/\text{г}$) и большим удельным объемом пор ($0,52 \text{ см}^3/\text{г}$).

На рис. 5. представлены данные по поглощению нефтепродуктов при барботировании 500 мл воды с

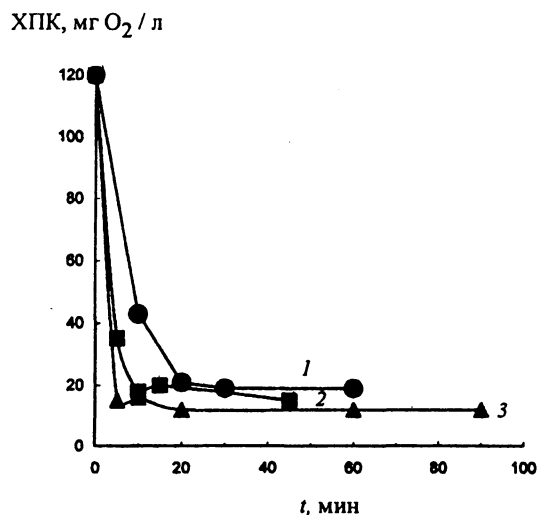


Рис. 4. Зависимость концентрации нефтепродуктов от времени барботирования при содержании в системах ТРГ (г) на 500 мл воды: 1 — 0,4; 2 — 1,0; 3 — 2,0

Таблица 4

Влияние массы терморасширенного графита на степень очистки при барботировании 1000 мл мазутной воды

Масса ТРГ1, г	Степень извлечения нефтепродуктов, %
0,4	75
1,0	95
2,0	100

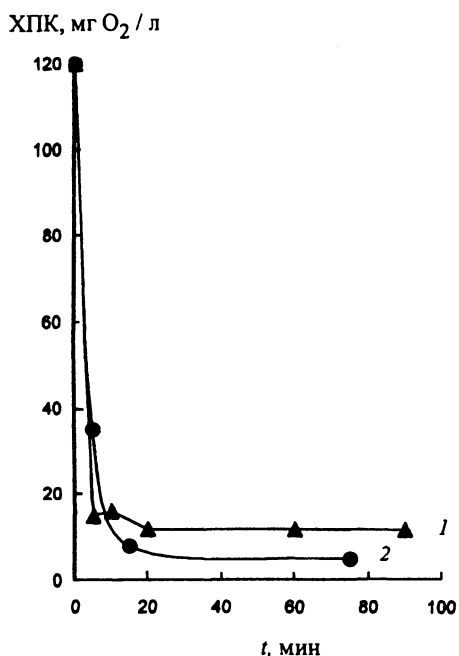


Рис. 5. Сравнение процессов очистки сточных вод барботированием при использовании: 1 – ТРГ; 2 – активированного угля (ОУА). В обеих системах использовали для очистки 500 мл воды 2 г сорбента

2 г сорбентов, имеющей ХПК 120 мг О₂/г. Видно, что скорость поглощения загрязнений в первые 5 мин опыта на ТРГ выше, чем на ОУА. Поглотительная способность ТРГ практически не уступает таковой ОУА (ХПК составляет ~10 и 5 мг О₂/г соответственно, и оба значения находятся в пределах допустимых ХПК очищенных сточных вод).

Таким образом, показано, что емкость ТРГ в очистке воды от жидких нерастворимых нефтепродуктов в 20–40 раз выше, чем АУ. В очистке воды от растворимых органических загрязнителей (нефтепродуктов и красителей) эффективность ТРГ существенно выше, чем у гранулированных АУ и не уступает эффективности порошковых АУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Когановский А.М., Клименко А.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. // Адсорбция органических веществ из воды. Л., 1990.
2. Кельцев Н.В. // Основы адсорбционной техники. М., 1984. С. 443.
3. Комарова Т.В., Пузырева Е.В., Пучков С.В. // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1986. Т. 141. С. 75.
4. Шония Н.К., Авдеев В.В., Власенко Е.В. и др. // ЖФХ. 1999. 73. С. 2223.
5. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии. М., 1990. С. 31. ИСО 787-5. 1980.
6. Фамин Г.С. // Контроль химической, бактериологической и радиационной безопасности по международной стандартизации ВНИИСтандарт. 2000.
7. Nemethy G., Scheraga H.A. // J. Phys. Chem. 1962. 66. P. 1773.
8. Берне Ф., Кордонье Ж. // Водоочистка. Очистка сточных вод нефтепереработки. Подготовка водных систем охлаждения. М., 1997. С. 28.

Поступила в редакцию 20.09.04

COMPARATIVE ANALYSIS AND SORPTION CHARACTERISTICS OF EXFOLIATED GRAPHITES AND ACTIVATED CARBON IN PURIFICATION OF WATER FROM ORGANIC SUBSTANCES

E.V. Vlasenko, I.A. Godunov, S.N. Lanin, Yu.S. Nikitin, T.D. Khokhlova, N.K. Shonia

(Division of Physical Chemistry)

Exfoliated graphites (EG) are very effective sorbents in purification of water from insoluble petroleum components. They absorbed about 60 cm³/g of oil. Also isotherms and kinetics of adsorption of soluble petroleum components and dye (rhodamine B) are measured. The EG are considerably more effective than granulate activated carbon in adsorption of rhodamine B from water in flowing conditions. Purification of refueling station sewage at babbling with the EG is effective as well as with powdered activated carbon.